

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-146391

(43) 公開日 平成8年(1996)6月7日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 2 F	1/1333			
	1/13	5 0 0		
G 0 3 C	1/73	5 0 3		

審査請求 未請求 請求項の数12 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願平6-289722

(22) 出願日 平成6年(1994)11月24日

特許法第30条第1項適用申請有り 平成6年5月10日
 社団法人高分子学会発行の「高分子学会予稿集43巻3号」に発表

(71) 出願人 000002886

大日本インキ化学工業株式会社
 東京都板橋区坂下3丁目35番58号

(72) 発明者 池田 富樹

神奈川県横浜市旭区中白根2-11-8

(72) 発明者 堤 治

神奈川県相模原市東林間7-18-2-201

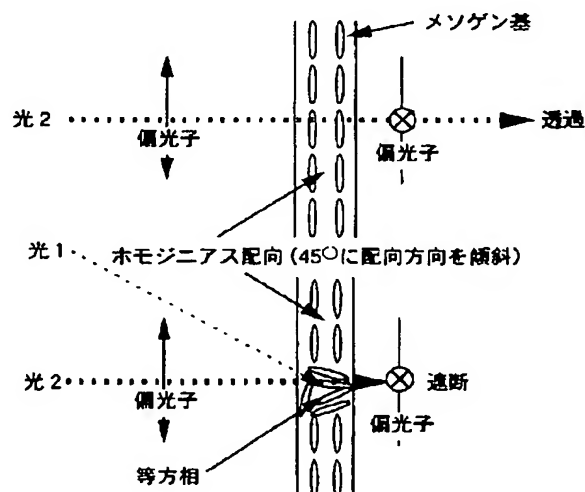
(74) 代理人 弁理士 高橋 勝利

(54) 【発明の名称】 光スイッチング方法

(57) 【要約】

【構成】 配向処理された基板上に設けられたホトクロミズムを示すメソゲン基を側鎖とする高分子液晶化合物からなる層に光を照射して起こる光異性化により誘発されるレターデーション (retardation) の変化を利用する光スイッチング方法。

【効果】 本発明の光スイッチング方法によれば、ホトクロミズムを示すメソゲン基を有する側鎖型高分子液晶を使用し、高分子液晶においても従来にない数百μ秒以下の高速応答が得られ、書き込み光で読み出し光をスイッチング動作させることができる。又、光書き込みによる情報を長期間保存でき、高温で情報消去が可能で、繰り返し書き込み及び消去が可能である。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 配向処理された基板上に設けられたホトクロミズムを示すメソゲン基を側鎖とする高分子液晶化合物からなる層に光を照射して起こる光異性化により誘発されるレターデーション（retardation）の変化を利用することを特徴とする光スイッチング方法。

【請求項 2】 配向処理された基板及び該基板上に設けられた前記高分子液晶化合物から成る層が、偏光方向が直交する 2 枚の偏光子の間に挟持されていることを特徴とする請求項 1 記載の光スイッチング方法。

【請求項 3】 配向処理された基板及び該基板上に設けられた前記高分子液晶化合物から成る層のメソゲン基の配向方向がホモジニアス配向していることを特徴とする請求項 1 又は 2 記載の光スイッチング方法。

【請求項 4】 配向処理された基板及び該基板上に設けられた前記高分子液晶化合物から成る層の配向方向が偏光方向の直交する 2 個の偏光子の一方の偏光方向に対して 45 度傾斜していることを特徴とする請求項 1、2 又は 3 記載の光スイッチング方法。

【請求項 5】 配向処理された基板上に設けられたホトクロミズムを示すメソゲン基を側鎖とする高分子液晶化合物を含む液晶組成物からなる層に光を照射して起こる光異性化により誘発されるレターデーション（retardation）の変化を利用することを特徴とする光スイッチング方法。

【請求項 6】 配向処理された基板及び該基板上に設けられた前記高分子液晶化合物を含む液晶組成物から成る層が、偏光方向が直交する 2 枚の偏光子の間に挟持されていることを特徴とする請求項 5 記載の光スイッチング方法。

【請求項 7】 配向処理された基板及び該基板上に設けられた前記高分子液晶化合物を含む液晶組成物から成る層のメソゲン基の配向方向がホモジニアス配向していることを特徴とする請求項 5 又は 6 記載の光スイッチング方法。

【請求項 8】 配向処理された基板及び該基板上に設けられた前記高分子液晶化合物を含む液晶組成物から成る層の配向方向が偏光方向の直交する 2 個の偏光子の一方の偏光方向に対して 45 度傾斜していることを特徴とする請求項 5、6 又は 7 記載の光スイッチング方法。

【請求項 9】 ホトクロミズムを示すメソゲン基を側鎖とする高分子液晶化合物がアゾベンゼン系誘導体である請求項 1、2、3、4、5、6、7 又は 8 記載の光スイッチング方法。

【請求項 10】 ホトクロミズムを示すメソゲン基を側鎖とする高分子液晶化合物がスピロラン系誘導体である請求項 1、2、3、4、5、6、7 又は 8 記載の光スイッチング方法。

【請求項 11】 ホトクロミズムを示すメソゲン基を側鎖とする高分子液晶がホトクロミズムを示すメソゲン基

を側鎖に有するポリアクリル酸エステル、又は、ポリメタクリル酸エステルである請求項 1、2、3、4、5、6、7、8、9 又は 10 記載の光スイッチング方法。

【請求項 12】 ホトクロミズムを示すメソゲン基を側鎖とする高分子液晶がホトクロミズムを示すメソゲン基を側鎖にもつポリスチレン、又は、ポリシロキサンである請求項 1、2、3、4、5、6、7、8、9 又は 10 記載の光スイッチング方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、光の作用による液晶の配向変化を利用した新規な液晶光学素子に関し、更に詳しくは、偏光板、配向膜を有する透明性の基板上に、ホトクロミズムを示すメソゲン基を側鎖に有する高分子液晶化合物を含有する液晶組成物、又は、ホトクロミズムを示すメソゲン基を側鎖として有する高分子液晶化合物の薄膜層を設け、読み出し光を書き込み光でスイッチさせることが可能な液晶光学素子及び光情報記録媒体に関する。

【0002】

【従来の技術】液晶材料を用いる液晶光学素子及び記録媒体としては、透明性電極層を有する 2 枚の透明性基板の間に液晶材料を挟み込んで電氣的な作用による液晶配向変化を利用するものと、光の作用により引き起こされる液晶の相変化や配向変化を利用して情報を保存して消去するものがあるが、前者は主として表示用に用いられ、後者は主として光記録に利用される。

【0003】前者の電氣的な作用による液晶光学素子は、（1）液晶のネマチック相（N 相）において、電界の強さによる複屈折率や旋光性及び光散乱の変化を表示に利用するもの、（2）キラルスメクチック C 相（S_c 相）において、液晶配向変化の双安定性及び電界の強さによる複屈折率の変化を表示に利用するもの、（3）コレステリック相（Ch 相）において、相転移－光散乱又は相転移－複屈折率変化を電界の強さで制御して表示させるもの等が知られている。更に、これらの液晶相にゲストとして色素を添加して電界による液晶配向変化に伴う 2 色性変化を利用して情報を表示させるゲストホスト型がある。

【0004】他方、光の作用により引き起こされる液晶の相変化あるいは配向変化を利用して情報を保存して消去できるものとしては、例えば、低分子もしくは高分子ネマチック液晶にアゾベンゼンのようなホトクロミック化合物を溶解させ、そのホトクロミズムに誘起される液晶の相変化を利用したもの（「オプトニュース（OPTONWS）」、1993 年第 3 号第 16 ページ参照）、ホトクロミック化合物を基板面に結合させネマチック液晶素子として、そのホトクロミズムに誘起される液晶配向変化を利用するもの（川西、市村、日本写真学会誌、第 52 巻第 413 ページ（1989 年）参照）等が知られて

いる。

【0005】また、特開平 5-51584 号公報及び「ネイチャー (NATURE)」(第 361 号 1993 年 2 月 4 日発行)に記載されている偏光板、透明性電極層及び配向膜を有する 2 枚の透明性基板間にホトクロミック化合物を含有する強誘電性液晶を介在させた液晶光学素子に、電場を印加することにより、液晶分子の分極を同一方向に揃え、後に、抗電場以下の逆電場を印加しながら光照射することにより含有されているホトクロミック化合物を光異性化させて液晶分子配向変化を誘起させ、この液晶配向変化を利用して、光で情報を書き込み記録させるものがある。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】従来の液晶光学素子は、電極間においてのみ配向変化が可能であることから、電極の大きさ形状により表示容量及び解像度は制約を受ける。一方、光書き込みによる記録方法では電界による配向変化ではないため、電極の形状等による表示容量及び解像度の制約は受けない。一方、低分子もしくは高分子ネマチック液晶にアゾベンゼンのようなホトクロミック化合物を溶解させ、そのホトクロミズムに誘起される液晶の相変化を利用して情報を記録する方式や、ホトクロミック化合物を基板面に結合させ、基板面のホトクロミズムにより液晶配向変化を誘起させて記録する方式では、そのホトクロミズムに誘起される液晶配向変化を利用するものであって、ホトクロミック化合物をゲストとして使用し、照射された光により溶解しているホトクロミック化合物又は基板面に結合しているホトクロミック化合物が光異性化を起こし、このゲスト分子の形態変化が伝播して系全体の相構造を誘起するという現象を利用して光の透過-遮断等を行なうものである。

【0007】しかしながら、この方式では、系全体へ相構造の変化を誘起させるための時間が必要で応答時間が数十ミリ秒～数百ミリ秒と遅く、高速での情報処理には適さないという欠点を有していた。そこで、本発明者らは、特願平 6-150941 号において、液晶分子自身に液晶応答性を付与した液晶性を示すホトクロミック液晶化合物を含む液晶組成物を用いることにより、光異性化による相構造変化を誘起して系全体の相構造変化を同時に誘起させて、高速情報処理を得る方法を提案したが、この方法では、特に、動作温度が高い場合に、光異性化による相構造変化誘起後、数十秒で可逆的に元の状態に戻り、光異性化による相構造変化を長期間保持させるには不向きであった。

【0008】本発明が解決しようとする課題は、高分子液晶においても従来にない数百 μ 秒以下の高速応答が得られ、書き込み光で読み出し光をスイッチング動作させることができ、光書き込みによる情報を長期間保存でき、高温で情報消去が可能で、繰り返し書き込み及び消去が可能な光スイッチング方法を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者らは上記課題を解決するために、光による液晶の相変化を利用した液晶光学素子について鋭意研究を重ねた結果、液晶分子自身に光応答性を付与したホトクロミズムを示すメソゲン基を側鎖として有する高分子液晶化合物を用いることにより、各側鎖のメソゲン基を光 1 (書き込み光) の照射による立体構造変化を同時に誘起させて系全体の相構造を変化させることで高速応答の前記メソゲン基の形態変化に伴う配向変化をもたらす、レターデーション (retardation) が高速で変化して、光 2 の透過光量を変化させることのできる光応答性液晶光学素子を見出し、本発明を完成するに至った。

【0010】即ち、本発明は上記課題を解決するために、(1) 配向処理された基板の上に設けられたホトクロミズムを示すメソゲン基を側鎖とする高分子液晶化合物からなる層に光を照射して起こる光異性化により誘発されるレターデーションの変化を利用する光スイッチング方法、及び (2) 配向処理された基板の上に設けられたホトクロミズムを示すメソゲン基を側鎖とする高分子液晶化合物を含む液晶組成物からなる層に光を照射して起こる光異性化により誘発されるレターデーションの変化を利用する光スイッチング方法を提供する。

【0011】一般に、側鎖型高分子液晶は、側鎖としてのメソゲン基の一端が主鎖に固定されメソゲン基の運動性が低下しているため、電界応答性は極めて悪いことが知られている。しかしながら、液晶性を示す高分子液晶にゲスト分子としてホトクロミック化合物を数%添加した場合は、光を照射によるホトクロミック化合物の光異性化に伴い、液晶相は等方相へ 50 ミリ秒～数百ミリ秒の応答で電界に対する応答に比べ高速で変化する。又、低分子液晶組成物にゲスト分子としてホトクロミック化合物を数%添加した場合は、光を照射すると液晶相は同様な速度で等方相へ相転移する。このことは、メソゲン基が高分子の主鎖で固定され、運動性が著しく低下していても光異性化による液晶相転移はメソゲン基の運動性には大きく影響されず、低分子液晶と同様の応答性が得られることから、側鎖型高分子液晶のメソゲン基にホトクロミック構造体を導入すれば特願平 6-150941 号の記載内容の低分子液晶化合物にホトクロミック構造体を導入した場合と同様の数百 μ 秒の液晶相転移速度が得られる。

【0012】一方、液晶相から等方相の相転移後の等方相の保持特性を比較すると、低分子液晶では、光異性化による液晶相からの等方相転移後の保持特性は熱に対して不安定な場合があり、数十秒～数分で可逆的に元の液晶相に転移してしまい、光書き込み記録媒体等の用途には不適当な場合がある。側鎖型高分子液晶では、ガラス転移点 T_g が常温より高い場合は、 T_g 以上の温度において液晶相へ光 1 で情報を書き込み等方相へ相転移さ

せ、情報を保存する際には、常温に戻して、T_g以下とすることにより、メソゲン基は凍結され、書き込んだ情報を長期間保存することができる。又、T_gが室温以下の場合でも、配向処理等で一定方向に配向されたメソゲン基が光1で情報を書き込むことにより、メソゲン基は光異性化により等方相へ相転移させることができるが、メソゲン基の光異性化は熱的に不安定でトランスからシスへ可逆的に戻っても、側鎖型高分子液晶であるためメソゲン基の一端が高分子主鎖に固定され、運動性の制限を受けており、光1（書き込み光）の照射前の配向状態には復帰できず、書き込まれた部分の配向状態がランダムであり、既に配向されている状態と異なるため情報を長期間保存することができる。何れも、情報を消去して再び書き込む場合は、高温に加熱してメソゲン基の運動性を高め、配向膜等や配向処理等で一定方向へメソゲン基を配向させてメソゲン基を配向させることにより情報の消去が可能であり、記録媒体として再使用できる。

【0013】本発明で使用するホトクロミズムを示す高分子液晶は、分子構造の一部に光応答性を付与したホトクロミズムを示すメソゲン基を側鎖とする高分子液晶化合物であって、メソゲン基の分子構造の一部が、光の作用によって可逆的にシス体→トランス体に変化するものであればよい。メソゲン基の分子構造は、分子のコア部分において二つの環構造基が中央結合基を介して結合され、その両端の一方に末端基が結合され、その他方には高分子液晶の主鎖との間にスペーサーとしてのメチレン基等で結合されている。

【0014】二つの環構造としては、例えば、パラフェニレン、縮環、ヘテロ環、非六員環、飽和環、複素環などが挙げられ、これらの環構造には、ハロゲン、メチレン基、シアノ基などの置換基等を有していても良い。

【0015】中央結合基としては、例えば、三重結合、二重結合、単結合、エステル結合等が挙げられる。末端基としては、例えば、アルキル基などの電子供与性の基、ハロゲンやシアノ基などの電子吸引性の基、不斉炭素、分岐炭素鎖等が挙げられる。

【0016】ホトクロミック構造は、例えば、光幾何異性化反応を誘起するアゾベンゼン、スチルベン、インジゴあるいはチオインジゴなどの構造を有し、更に、光電子で開環化反応を起こすスピロピラン、スピロオキサジン、フルキドなどの構造を有しても良い。そして、これらのホトクロミズムを示す分子構造体を、メソゲン基における分子構造の末端基の一方又は中央結合基に結合させ、これらの末端基及び中央基のホトクロミズムを示す分子構造体がシス体又はトランス体において、分子全体の立体構造が棒状を示すことにより液晶性を得ることができる。更に、メソゲン基の分子構造の末端基の他方に、スペーサーとして、例えば、アルキレン基 $[-(CH_2)_n-]$ 又はアルキレンオキシ基 $[-(CH_2)_n-O-]$ 等の結合基を導入し、前記スペーサーの

炭素数の長さを調整して、所望の液晶相の種類及び液晶相の相系列、温度範囲を得ることができる。高分子液晶の前駆体においては、前記アルキレン基 $[-(CH_2)_n-]$ 又はアルキレンオキシ基 $[-(CH_2)_n-O-]$ は結合基を介して官能基と結ばれている。前記結合基は、例えば、エーテル基、ウレタン基、エステル基、などが挙げられる。

【0017】更に、本発明に使用するホトクロミズムを示すメソゲン基を側鎖とする高分子液晶化合物は、例えば、(1)異なる構造のメソゲン基を有する側鎖型高分子の前駆体を混合して架橋させる方法で得られる高分子液晶化合物、(2)同一構造の側鎖型高分子液晶の前駆体のみを架橋させて得られる高分子液晶化合物、(3)メソゲン基を有していない高分子の前駆体とを混合して架橋させて得られる高分子液晶化合物、等が挙げられる。また、高分子液晶化合物から成る組成物を使用しても良い。例えば、異なる種類のホトクロミズムを示すメソゲン基を有する高分子液晶化合物の組成物、低分子液晶組成物を含むホトクロミズムを示すメソゲン基を有する高分子液晶化合物からなる組成物、等が挙げられる。液晶光学素子の使用目的や、所望の液晶相、所望のガラス転移点T_g、液晶相の相系列及び所望の液晶相の温度範囲等の調整を目的として、上記方法を選択することができる。例えば、(1)ホトクロミズムを示す側鎖型高分子液晶に低T_gを示す高分子前駆体を添加して、得られる組成物のT_gを調整する方法、(2)低分子液晶組成物を含むホトクロミズムを示す側鎖型高分子液晶組成物、及び(3)ホトクロミズムを示すメソゲン基を有する側鎖型高分子液晶化合物とホトクロミズムを示さないメソゲン基を側鎖とする高分子液晶化合物との組成物は、組成物中のホトクロミズムを示すメソゲン基を有する高分子液晶化合物の含有量を減らして所望の液晶相の温度範囲を広げた場合、光1に対する感度、及び、光2に対するスイッチングの応答速度が遅くなる傾向が挙げられ、温度範囲を重視して使用する場合や、応答速度を重視する場合などで添加量を調整して使用目的を満足させることができる。

【0018】該組成物に含まれるホトクロミズムを示すメソゲン基を側鎖とする側鎖型高分子液晶は、組成物中に50～100重量%の範囲が好ましい。

【0019】本発明に用いられる所望の液晶相は、ネマチック相、コレステリック相、スメクチック相等が好ましい。スメクチック相において光スイッチ動作を行なうには、液晶相の相系列が、高温側から、等方相→ネマチック相、又は、コレステリック相→スメクチック相である材料を使用することが好ましい。

【0020】ホトクロミック分子構造を有するメソゲン基を側鎖とする高分子液晶化合物のうち、ネマチック相を示すメソゲン基の例を以下に掲げる。なお、液晶分子の末端基に不斉炭素を有するメソゲン基はコレステリッ

10

20

30

40

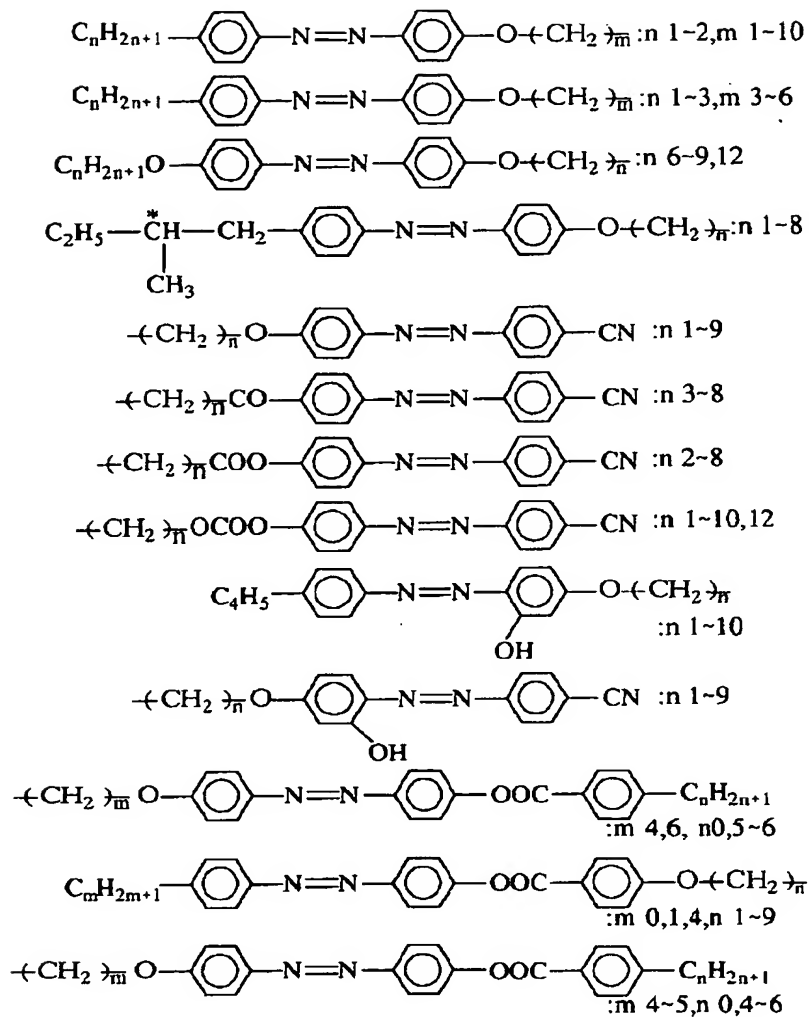
50

ク相を示す。

【0021】

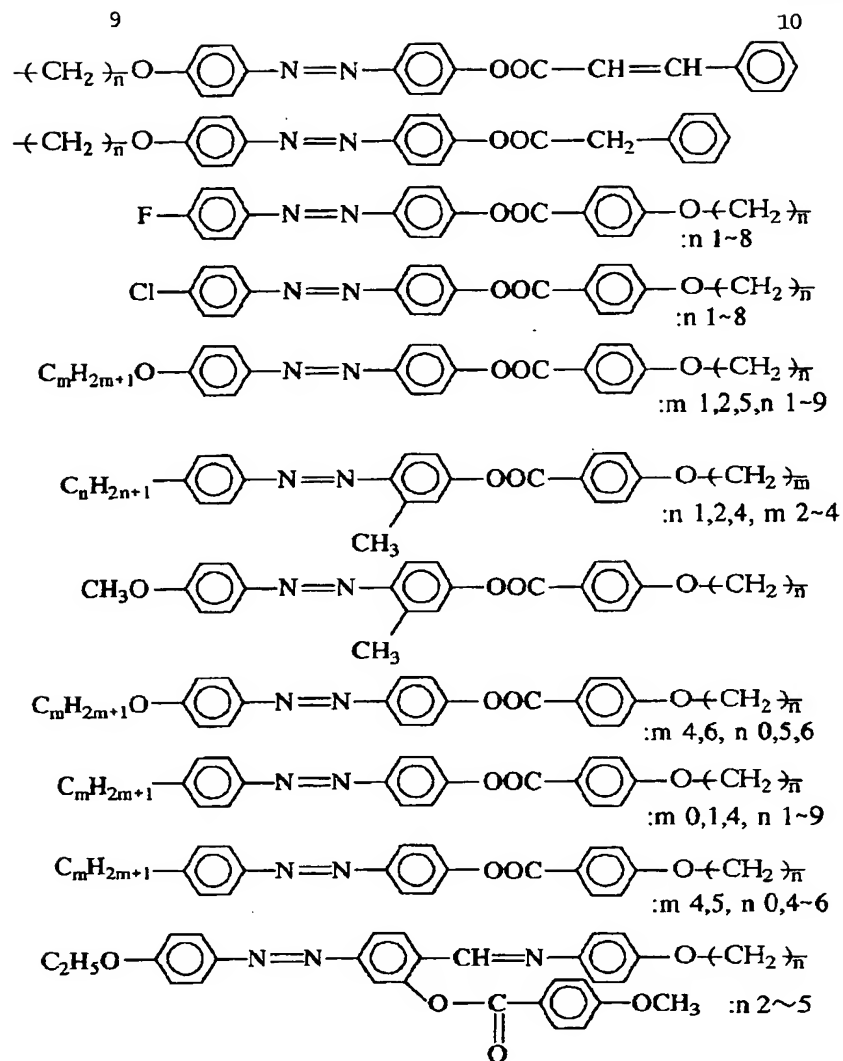
*【化1】

*

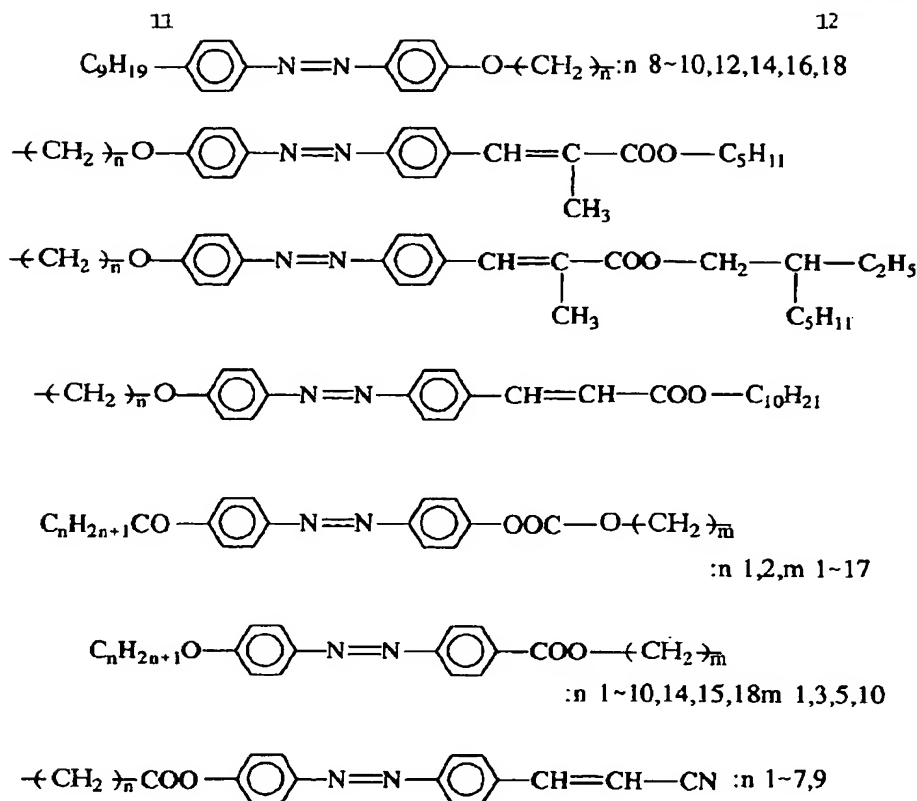


【0022】

【化2】



【0024】
【化3】



【0025】液晶相の所望の温度範囲及び所望の液晶相は、少なくとも室温付近に得られることが好ましい。

【0026】本発明の光スイッチング方法で使用する液晶光学素子は、ホトクロミズムを示すメソゲン基を側鎖とする高分子液晶化合物又はこれらの高分子液晶化合物を含有する組成物から成り、一般的な配向手段を用いてホトクロミズムを示すメソゲン基及び組成物中のメソゲン基を配向させて該高分子液晶層の薄膜を形成すれば良く、該高分子液晶化合物の前駆体において液晶性を示す場合は、前駆体の薄膜を形成した後、重合させることにより該高分子液晶層の薄膜を形成することができる。

又、前駆体が液晶性を示さない場合は、前駆体を付加反応や付加重合させて、該高分子液晶化合物又は組成物を得た後に、該高分子液晶化合物又は組成物を溶媒に溶解させた溶液を調製し、この溶液を薄膜状に塗布してメソゲン基を配向させ、乾燥させて薄膜を形成させることもできる。

【0027】該基板上的液晶相の薄膜形成手段としては、例えば、前駆体が液晶性を示す場合、(1)配向膜を有する二枚の基板間に、液晶層の厚みを調節するためのスペーサを介在させた後、注入口以外を封止することによって、所望の空隙間隔へ真空注入法等により該ホトクロミック高分子液晶化合物の前駆体を充填する方法、

(2)一枚の該基板上に該化合物の前駆体を滴下する方法、又、スピンコート、バーコート及びロールコート等で所望の膜厚の薄膜を一枚の該基板上に形成する方法、

(3)ディッピング方法により一枚の該基板上に形成する方法が挙げられる。前駆体が液晶性を示さない場合は、上記の薄膜形成方法のうち、(2)及び(3)の方法で薄膜を形成した後、該前駆体を付加反応や付加重合方法で該高分子液晶相薄膜を形成させる方法が挙げられる。

【0028】本配向手段としては、例えば、(1)平滑なガラス基板上に高分子配向膜として、ポリビニールアルコール、ポリイミド等のモノマー及び／又はオリゴマーなどを塗布し、硬化させた後、ラビング処理を行い、配向膜を形成する。その際、少なくとも片側の基板に配向処理した配向膜を有しており一軸配向が得られれば良い。更に、他の配向膜として(2)SiOの斜方蒸着膜、(3)高分子のLB膜等が使用できる。

【0029】ホトクロミズムを示すメソゲン基を側鎖とする高分子液晶化合物は、これらの配向手段を有する該基板上に、300nm以下の範囲の厚さの液晶相の薄膜を形成させることが好ましい。

【0030】薄膜形成後は、保護カバーとして薄膜の上にもう一枚の基板を配置させることができる。新たに配置する基板は、硝子などの固い基板でも高分子フィルム等の柔らかいものでも良く、配向膜を有しても良い。又、基板及び該高分子液晶相薄膜全体を高分子フィルムでラミネートとしても良い。

【0031】本発明の光スイッチング方法の特徴は、側鎖型高分子液晶化合物において側鎖としてのホトクロミ

30

40

50

ズムを示すメソゲン基が可逆的なシス体-トランス体の光異性化で引き起こされる液晶相転移によるレターデーションの変化を利用して光の透過遮断を制御できることになり、該高分子液晶化合物の側鎖は液晶分子構造とホトクロミック分子構造が結合しているため、各分子の光異性化と同時に液晶相転移が誘起され、系全体が一度に変化して高速応答性が得られることにある。

【0032】例えば、図1に示したように、該高分子液晶の側鎖がホトクロミック構造体を有するメソゲン基がトランス体で液晶相を示す場合、基板上に配向した該高分子液晶化合物に光1を照射して、シス体に光異性化を引き起こすことにより、液晶相から等方相に相転移が起こる。図3に示したように、液晶相と等方相の間では光学的性質が異なり、レターデーションが変化するため、この光学的変化を利用して、偏光子及び位相板等を用いて光2を透過又は遮断させることができる。

【0033】レターデーションの変化により光2を透過又は遮断させるためには、二個の偏光子が互いに直交する場合、薄膜の液晶相を有する基板の両側に配置して、一方の偏光子の偏光方向に対して液晶性を示す高分子液晶の側鎖のホトクロミズムを示すメソゲン基の配向方向を45度になるように配置する。該メソゲン基が液晶相の場合、光2は透過し、液晶相が光1により誘起される相転移で等方相に変化すると光2は遮断される。該メソゲン基がコレステリック液晶相の場合、グランジャー又はプレーナ配向が得られ、入射した直線偏光は旋光性により偏光方向が回転し、回転した光と出射側の偏光板と直交している場合、光2を遮断することができる。この状態に光1を照射すると、該化合物は光異性化に伴う光相転移により等方相へ変化し、旋光性が失われる結果、入射した直線偏光は、もう一方の偏光子を透過するため、光2は遮光状態から透過状態に変わり、光スイッチとして動作する。

【0034】更に、レターデーションはメソゲンの光学異方性 Δn と薄膜の高分子液晶相の厚さ d の積で表されるから、 d を調整することにより、レターデーションを変化させることができ、光2が白色光の場合は、必要に応じて、光2の透過光の複屈折色の色相を変化させて、複屈折色による光2の透過と等方相による光2の遮断とで光スイッチさせることもできる。光2が単色光においては、素子に入射する光の強度 I_0 、単色光の波長 λ 、レターデーション R とすると光2の透過光強度 I は、式【0035】

$$【数1】 I = I_0 \sin^2 (\pi R / \lambda)$$

【0036】で表わされ、レターデーション R に依存することから、使用する光2の波長 λ に応じてレターデーション $\Delta n \cdot d$ を調整して透過光強度 I が最大になるようにすることが好ましい。

【0037】光1で光2をスイッチさせる本発明の光スイッチング方法では、光2の光路の出力側が光1に影響

されないように使用目的に応じて光学系を設計することが好ましい。例えば、光1の光軸と光2の光軸の交点を該基板上の高分子液晶薄膜に設け、光2の光軸を該基板の法線方向と一致させる。光1の光軸は光2の光軸と一致させず、光1の入射角を、該基板の法線方向より大きく臨界角 θ_c 未満の範囲にすることが好ましい。(光1の光軸臨界角 θ_c と、該基板の屈折率 n_s 、及び空気の屈折率 n_0 との間には、

$$【0038】$$

$$10 \quad 【数2】 \sin \theta_c = n_0 / n_s$$

【0039】の関係がある。) この場合、光1の光軸には偏光子が無く、該基板の両側又は片側に配置した該偏光子を光2の光軸上に配置されている。

【0040】光1及び光2が、単波長光で、波長が好ましくは100nm以上異なる場合、光1及び光2を同軸上又は相互に接近して液晶基板に入射させ、干渉フィルター等の光学フィルター、偏光子、偏光ビームスプリッター、位相板等を使用して、光1をカットして、液晶光学素子は光2のみを出力させることもできる。光1及び光2は、直角プリズム、ペンタプリズム、45度偏角プリズム、30度偏角プリズム、単レンズ、複合レンズ、円柱レンズ、非球面レンズ、光ファイバー、反射鏡、半透鏡、偏光ビームスプリッタープリズム、偏光ビームスプリッタープレート、位相板等を用いて偏角、合分波、集光させ、所望の入射角度で液晶光学素子へ入射させることができる。

【0041】本発明の光スイッチに用いられる光源は、光1においては、本発明に使用する液晶性を示すホトクロミック化合物の光異性化を引き起こす波長を発振するレーザ及び電灯を使用することができ、そのようなレーザ及び電灯としては、例えば、He-Neレーザ、CO₂レーザ、Arレーザ、Krレーザ、He-Cdレーザ、窒素レーザ、エキシマレーザ、ルビーレーザ、YAGレーザ、ガラスレーザ、色素レーザ、半導体レーザ、メタルハライドランプ、ヒュージョンランプ、水銀灯、キセノンランプ等を挙げることができる。また、各種レーザの波長を非線形結晶により第2高調波に変換して使用することもできる。

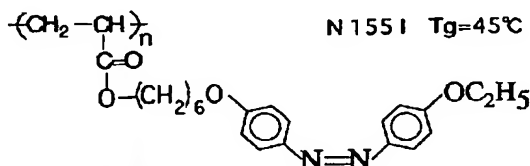
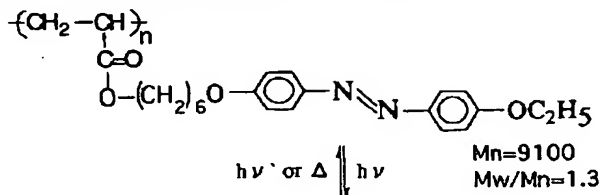
【0042】本発明で使用する偏光子は、ガラス製のプリズムや平行基板面に屈折率の異なる誘電体の交互多層膜を、それぞれの膜の界面でブリュースタ条件を満足するように真空蒸着等で偏光膜を施すことにより得られ、反射又は透過光を利用する偏光ビームスプリッタープリズム及び偏光ビームスプリッタープレート等の偏光子、結晶の複屈折を利用した単像プリズムとしてのグラントムソンプリズム、複像プリズムとし、セナルモント、ローション、ウォーラストンプリズム等の偏光子、常光線と異常光線との屈折率の差が大きい方解石やルチルを基板材料として用いた平行平面板の複屈折板、ミセルを一定方向に配列した高分子透明フィルムのミセル間隔に二

15

色性物質としてヨウ素などのハロゲン物質や染料を吸着又は分散させた高分子フィルム状の偏光子等が挙げられる。

【0043】

【実施例】以下、実施例を用いて、本発明を更に具体的*



【0046】で表わされる光応答性の側鎖型高分子液晶としてアゾベンゼン骨格を有するアクリルモノマー（A6AB2）2ミリモルをベンゼン10mlに溶解した溶液に、アゾビスイソブチロニトリル0.2ミリモルを添加し、真空脱気処理を3回行った後、反応容器を溶封し、60℃で48時間放置した。重合終了後、メタノール溶液中でポリマーを沈澱させ、濾別して得たポリマーをメチルクロライドで溶解した後、再びジクロロメタン500mlで再沈澱させ、濾別した後、乾燥させた。得られたポリマーをクロロホルムに溶解し、配向膜としてポリビニルアルコールでコーティングしてラビング処理したガラス基板にポリマーを含有する溶液を滴下した後、乾燥させて高分子液晶の100nmの薄膜を有する液晶素子を作製した。

【0047】重合して得たポリマー（PA6AB2）は、ホトクロミズムを示すメソゲン基を有する側鎖型高分子液晶化合物であり、アゾベンゼン骨格から成るメソゲン基は、トランス体において、Tgは45℃であり、155℃でネマチック相から等方相へ相転移した。

【0048】得られた液晶素子を直交ニコルの偏光顕微鏡で観察するとネマチック液晶相のテクスチャーが観測された。また、偏光顕微鏡に対して回転させながら透過光量をモニターすると45°おきに明暗が現れ、一軸配向されていることが確認された。YAGレーザの第三高調波（波長355nm）を書き込み光1として、半導体レーザ（830nm）を読み出し光2として使用した。光1の光軸と光2の光軸の交点を該基板上的液晶薄膜に設け、光2の光軸を液晶素子の法線方向と一致させ、光2の光軸上に直交ニコルの二個の偏光子を、作製した液晶素子との距離を5cm離し挟むように配置した。また、液晶素子の片側をスイッチの入力側とし、光源の半導体レーザを素子入力側の光2の光軸上に配置し、他方をス

16

*に説明する。しかしながら、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0044】（実施例1）式

【0045】

【化4】

ッチの出力側として、光2の光軸上に光電子倍增管を設置し、光2の透過光変化をシンクロスコープで観察できるようにした。液晶素子の一軸配向方向と偏光子の偏光方向との成す角は45°とした。

【0049】光1の光軸を液晶素子の法線に対して20°の角度になるよう設置し、温度140℃で、偏光子を透過しないようにして、液晶素子に、光強度70mJ/cm²、波長が355nmの10ナノ秒のパルス光を照射した。光1の照射により光2の透過光量は、透過の状態から遮断の状態へ200μ秒という従来にない高速応答で変化した。偏光顕微鏡で光1照射後の本発明の液晶素子を観察したところ、光1が照射された部分は等方相に変化しており、ネマチック液晶相から光相転移したことが観察された。波長355nmの光1照射後に同様の光軸で450nmの光1を照射したところ、光2の透過光量は、遮断の状態から透過の状態へ17ミリ秒という高速応答で変化した。光1が照射された部分を偏光顕微鏡で同様に観察すると一軸配向されたネマチック液晶相が観察された。

【0050】このように、本発明の光スイッチの液晶素子は、光1の波長を変化させることにより、可逆的な光異性化が起こり光スイッチとして繰り返し動作させることができる。

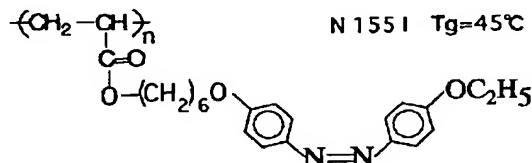
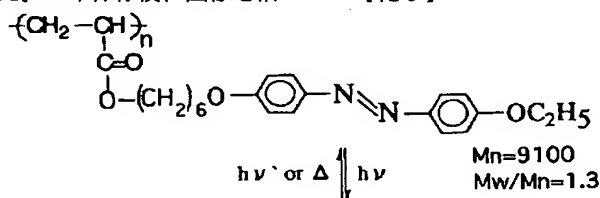
【0051】更に、温度を140℃で同様な方法で光1で光異性化を誘起させネマチック相から等方相へ相転移させ、明から暗へ200μ秒で変化させた後、140℃で、暗所下で放置すると約7秒で等方相からネマチック相へ相転移して繰り返し動作させることができた。

【0052】（実施例2）実施例1と同様にして、ガラス基板上に高分子液晶の100nmの薄膜を有する液晶素子を作製した。

【0053】実施例1と同様の構成で二個の偏光子間に

17

作製した液晶素子を配置させ、室温で、光強度 70 mJ/cm^2 、波長 355 nm の光 1 をホトマスクを介して照射し、光相転移を誘起させて画像を記録した。記録時の波長 633 nm の光 2 の透過光量の変化をシンクロスコープで観察した。透過状態から遮断状態へ $200 \mu\text{s}$ という高速応答が高分子液晶においても観測された。更に、記録した素子を 25°C 以下で一年以上保存したが、記録画像には変化は認められなかった。一年保存後、画像を消*



【0056】で表わされるアゾベンゼンをメソゲン基とする側鎖型高分子液晶化合物 (P A 6 A B 2) を実施例 1 と同様の方法で重合させた後、得られた側鎖型高分子液晶化合物をクロロホルム溶媒に溶解した。この溶液に、4-ブチル-4'-メトキシアゾベンゼン (BMA B) を側鎖型高分子液晶化合物に対して 10 重量% 添加した。この溶液中に、配向処理した PVA 配向膜を有する基板を浸漬した後、乾燥させて、基板上に厚さ 150 nm の薄膜を有する液晶素子を作製した。

【0057】実施例 1 と同様の構成で二個の偏光子間に作製した液晶素子を配置し、室温で、YAG レーザ第三高調波の光強度 70 mJ/cm^2 、波長 355 nm の光 1 をホトマスクを介して照射して、メソゲン基をトランス体からシス体への光異性化に伴うネマチック相から等方相への光相転移を誘起させて画像を記録した。記録時に、波長 633 nm の読み出し光 2 の透過光量の変化をシンクロスコープで観察した結果、透過状態から遮断状態へ $215 \mu\text{s}$ という高速応答が高分子液晶組成物においても観測された。更に、記録した素子を 25°C 以下一年以上保存したが、記録画像には変化は確認されなかった。一年保存後、画像を消去するため 140°C に素子を加熱したところ、約 7 秒で等方相部分が液晶相へ相転移して画像は消失した。

18

* 去するため、 140°C に素子を加熱したところ、約 7 秒で等方相部分が液晶相へ相転移して画像は消失した。このように、長期間、記録画像を保存でき、加熱により画像を消去することが可能で、繰り返し可能な光書き込みによる記録媒体として機能していることが確認できた。

【0054】(実施例 3) 式

【0055】

【化 5】

【0058】このように、長期間、記録画像を保存でき、加熱により画像を消去することが可能で、繰り返し可能な光書き込みによる記録媒体として機能していることを確認できた。

【0059】

【発明の効果】本発明の光スイッチング方法によれば、ホトクロミズムを示すメソゲン基を有する側鎖型高分子液晶を使用し、高分子液晶においても従来にない数百 μs 秒以下の高速応答が得られ、書き込み光で読み出し光をスイッチング動作させることができる。又、光書き込みによる情報を長期間保存でき、高温で情報消去が可能で、繰り返し書き込み及び消去が可能である。

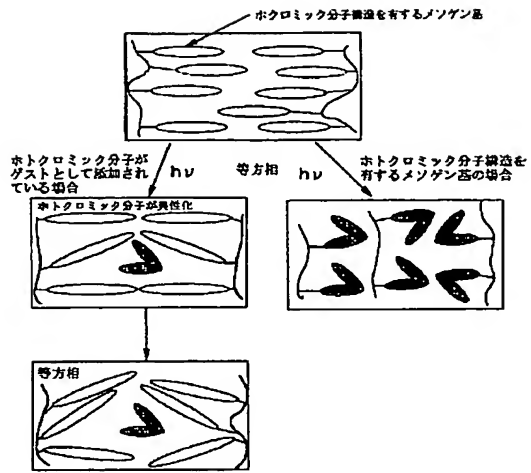
【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明の光スイッチング方法における液晶光学素子中のホトクロミズムを示すメソゲン基を側鎖とする高分子液晶化合物分子に光を照射することにより生じる光異性化の様子を示した模式図である。

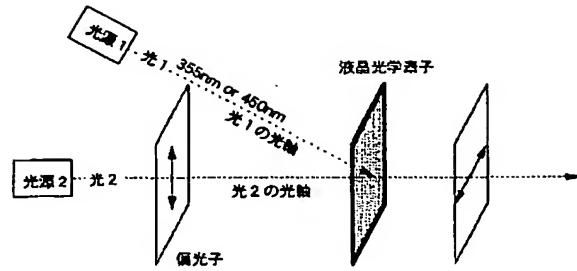
【図 2】本発明の光スイッチング方法における液晶光学素子、光源、光軸及び偏光子の配置図である。

【図 3】本発明の光スイッチング方法における 2 個の偏光子が直交する場合に、光 2 の作用の有無により、光 2 が透過及び遮断される様子を示した模式図である。

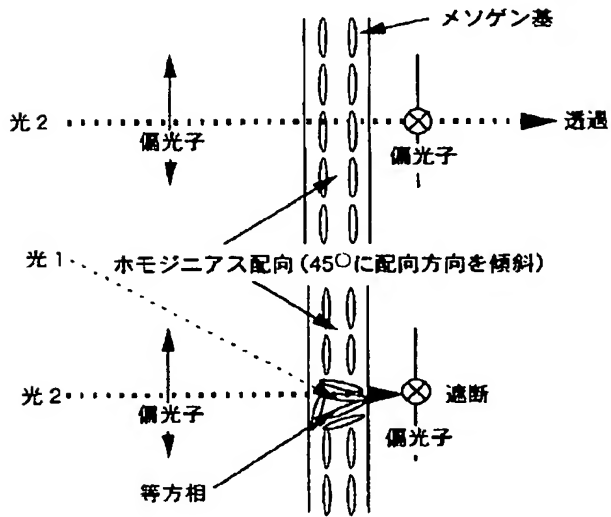
【図 1】



【図 2】



【図 3】



【公報種別】特許法第 17 条の 2 の規定による補正の掲載
 【部門区分】第 6 部門第 2 区分
 【発行日】平成 14 年 3 月 27 日 (2002. 3. 27)

【公開番号】特開平 8 - 1 4 6 3 9 1
 【公開日】平成 8 年 6 月 7 日 (1996. 6. 7)
 【年通号数】公開特許公報 8 - 1 4 6 4
 【出願番号】特願平 6 - 2 8 9 7 2 2
 【国際特許分類第 7 版】

G02F 1/1333
 1/13 500
 G03C 1/73 503

【F I】

G02F 1/1333
 1/13 500
 G03C 1/73 503

【手続補正書】

【提出日】平成 13 年 11 月 20 日 (2001. 11. 20)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 配向処理された基板上に設けられたホトクロミズムを示すメソゲン基を側鎖とする高分子液晶化合物からなる層に光を照射して起こる光異性化により誘発されるレターデーション (retardation) の変化を利用することを特徴とする光スイッチング方法。

【請求項 2】 配向処理された基板及び該基板上に設けられた前記高分子液晶化合物から成る層が、偏光方向が直交する 2 枚の偏光子の間に配置されていることを特徴とする請求項 1 記載の光スイッチング方法。

【請求項 3】 配向処理された基板及び該基板上に設けられた前記高分子液晶化合物から成る層のメソゲン基の配向方向がホモジニアス配向していることを特徴とする請求項 1 又は 2 記載の光スイッチング方法。

【請求項 4】 配向処理された基板及び該基板上に設けられた前記高分子液晶化合物から成る層の配向方向が偏光方向の直交する 2 個の偏光子の一方の偏光方向に対して 45 度傾斜していることを特徴とする請求項 1、2 又は 3 記載の光スイッチング方法。

【請求項 5】 配向処理された基板上に設けられたホトクロミズムを示すメソゲン基を側鎖とする高分子液晶化合物を含む液晶組成物からなる層に光を照射して起こる光異性化により誘発されるレターデーション (retardation) の変化を利用することを特徴とする光スイッチング方法。

【請求項 6】 配向処理された基板及び該基板上に設けられた前記高分子液晶化合物を含む液晶組成物から成る層が、偏光方向が直交する 2 枚の偏光子の間に配置されていることを特徴とする請求項 5 記載の光スイッチング方法。

【請求項 7】 配向処理された基板及び該基板上に設けられた前記高分子液晶化合物を含む液晶組成物から成る層のメソゲン基の配向方向がホモジニアス配向していることを特徴とする請求項 5 又は 6 記載の光スイッチング方法。

【請求項 8】 配向処理された基板及び該基板上に設けられた前記高分子液晶化合物を含む液晶組成物から成る層の配向方向が偏光方向の直交する 2 個の偏光子の一方の偏光方向に対して 45 度傾斜していることを特徴とする請求項 5、6 又は 7 記載の光スイッチング方法。

【請求項 9】 ホトクロミズムを示すメソゲン基を側鎖とする高分子液晶化合物がアゾベンゼン系誘導体である請求項 1、2、3、4、5、6、7 又は 8 記載の光スイッチング方法。

【請求項 10】 ホトクロミズムを示すメソゲン基を側鎖とする高分子液晶化合物がスピロラン系誘導体である請求項 1、2、3、4、5、6、7 又は 8 記載の光スイッチング方法。

【請求項 11】 ホトクロミズムを示すメソゲン基を側鎖とする高分子液晶がホトクロミズムを示すメソゲン基を側鎖に有するポリアクリル酸エステル、又は、ポリメタクリル酸エステルである請求項 1、2、3、4、5、6、7、8、9 又は 10 記載の光スイッチング方法。

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0044

【補正方法】変更

【補正内容】

【0044】（実施例1）

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0046

【補正方法】変更

【補正内容】

【0046】アゾベンゼン骨格を有するアクリルモノマー（A6AB2）2ミリモルをベンゼン10mlに溶解した溶液に、アゾビスイソブチロニトリル0.2ミリモルを添加し、真空脱気処理を3回行った後、反応容器を密封し、60℃で48時間放置した。重合終了後、メタノール溶媒中でポリマーを沈澱させ、濾別して得たポリマーをメチルクロライドで溶解した後、再びジクロロメタン500mlで再沈澱させ、濾別した後、乾燥させ、上記式で表される光応答性の側鎖型高分子液晶化合物を得た。得られたポリマーをクロロホルムに溶解し、配向膜としてポリビニルアルコールでコーティングしてラビング処理したガラス基板にポリマーを含有する溶液を滴下した後、乾燥させて高分子液晶の100nmの薄膜を有する液晶素子を作製した。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0054

【補正方法】変更

【補正内容】

【0054】（実施例3）実施例1と同様の方法で、式

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0056

【補正方法】変更

【補正内容】

【0056】で表わされるアゾベンゼンをメソゲン基とする側鎖型高分子液晶化合物（PA6AB2）を得た。得られた側鎖型高分子液晶化合物をクロロホルム溶媒に溶解した。この溶液に、4-ブチル-4'-メトキシアゾベンゼン（BMA B）を側鎖型高分子液晶化合物に対して10重量%添加した。この溶液中に、配向処理したPVA配向膜を有する基板を浸漬した後、乾燥させて、基板上に厚さ150nmの薄膜を有する液晶素子を作製した。